

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-130323
 (43)Date of publication of application : 19.05.1998

(51)Int.Cl.

C08F 4/80
 C07F 15/00
 C08F 10/00
 C08F 32/00
 // C08G 63/82

(21)Application number : 09-293150
 (22)Date of filing : 13.10.1997

(71)Applicant : BAYER AG
 (72)Inventor : STARZEWSKI KARL-HEINZ
 ALEKSAND
 DENNINGER UWE

(30)Priority

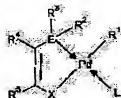
Priority number : 96 19642866 Priority date : 17.10.1996 Priority country : DE

(54) PALLADIUM CATALYST FOR POLYMERIZATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject palladium catalyst which shows improved activity in polymerization of cycloolefin, can extremely lower the weight ratio of the catalyst used to the amount of the produced polymer and can remain the catalyst in the polymer.

SOLUTION: This palladium compound is represented by the formula (E is nitrogen, phosphorus, arsenic, antimony; X is O, NR1, S; R1-R3 are a 1-20C alkyl, a 2-30C alkyl, a 3-8C cycloalkyl; R4 and R5 are each H, a 1-20C alkyl, a 2-30C alkenyl, a 3-8C cycloalkyl; L is an alkyl ether or an ester). This compound is preferably prepared by using a cyclopalladium compound bearing readily substitutable ligands such as cyclooctadiene as a starting substance and the (co)polymerization of a cycloolefin is carried out in the presence of an acid cocatalyst at 0-200° C.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-130323

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月19日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I
C08F 4/80		C08F 4/80
C07F 15/00		C07F 15/00
C08F 10/00		C08F 10/00
32/00		32/00
// C08G 63/82		C08G 63/82

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全13頁)

(21) 出願番号 特願平9-293150

(22) 出願日 平成9年(1997)10月13日

(31) 優先権主張番号 1 9 6 4 2 8 6 6 . 1

(32) 優先日 1996年10月17日

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 390023607
 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト
 BAYER AKTIENGESELLS
 CHAFT
 ドイツ連邦共和国デー51368 レーフエル
 クーゼン (番地なし)

(72) 発明者 カール・ハインツ・アレクザンダー・オス
 トヤ・シュタルツエウスキ
 ドイツ61118バトフィルベル・イエシケ
 ンベーク10

(72) 発明者 ウベ・デニンガー
 ドイツ51469ベルギツシユグラートバツハ
 ・デルブリュツカーシュトラッセ258

(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉

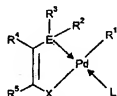
(54) 【発明の名称】 重合用パラジウム触媒

(57) 【要約】

【課題】 重合用パラジウム触媒。

【解決手段】 請求項1の式(I)で表されるパラジウム化合物はシクロオレフィン類の重合で高い活性を示す触媒である。

【化 1】



[式中、Eは、窒素、燐、ヒ素またはアンチモンであり、Xは、酸素、NR¹または硫黄であり、R¹、R²、R³は、互いに独立して、C₁-C₈-アールキル、C₁-C₉-アールケニル、C₁-C₁₀-シクロアルキル、C₁-C₁₁-アリーリル、C₄-C₁₁-アラ- C₁-C₁₁-アールキル、C₁-C₁₀-アールキル、C₁-C₁₁-アリーリル、C₁-C₁₀-アールコキシ、C₁-C₁₀-アールキルミノ、C₄-C₁₁-アリーリアル- M、M-SO₂-C₁-C₁₁-アリーリルであり、そしてR⁴はまた水素であってもよく、R¹、R²は、互いに独立して、水素、C₁-C₁₁-アールキル、C₁-C₁₀-アールケニル、C₁-C₁₀-シクロアルキル、C₁-C₁₁-アリーリル、C₄-C₁₁-アラ- C₁-C₁₁-アールキル、C₁-C₁₀-アールキル、C₁-C₁₁-アリーリル、塩素、OR⁵、COOR⁶、COOM、CONR⁷、COR⁸、SR⁹、S O R¹⁰、OSO₂R¹¹、P(O)(OR¹²)₂、R¹³、C N、NHR¹⁴、NR¹⁵、SO₂Mであり、R¹、R²は、互いに独立して、水素、C₁-C₁₀-アールキル、C₁-C₁₀-アールケニル、C₁-C₁₀-シクロアルキル、C₁-C₁₁-アリーリル、C₄-C₁₁-アラ- C₁-C₁₁-アールキル、C₁-C₁₀-アールキル、C₁-C₁₁-アリーリルである。yは、ゼロ、1または2であり、Mは、アルカリ金属、1/2アルカリ土類金属、アンモニウム、ホスホニウム、タリウム、(C₁-C₁₀-アールキル)、-アモンニウム、(C₁-C₁₀-アールキル)、-ホスホニウム、(C₁-C₁₀-アールキル)、(C₄-C₁₁-アリーリル)-ホスホニウム、(C₁-C₁₀-アールキル)、(C₁-C₁₁-アリーリル)、-アモンニウムであり、Lは、R¹⁶R¹⁷E(Y)。)、アールキエーテル、エステル、アールキおよびアリールニトリル類、ビリジン、ピバジリン、スルホキサイド類、シルボン、スルフィド類、スルホジミド類または硫黄イリド類であり、E'は、Eで置換した通りであり、R⁴-R¹⁸は、互いに独立して、水素、C₁-C₁₁-アールキル、C₁-C₁₀-アールケニル、C₁-C₁₀-シクロアルキル、C₄-C₁₁-アリーリル、C₄-C₁₁-アラ- C₁-C₁₁-アールキル、C₁-C₁₀-アールキル、C₁-C₁₁-アリーリル、OR¹⁹であり、R¹⁹は、水素、C₁-C₁₀-アールキル、C₁-C₁₀-アールケニル、C₁-C₁₀-シクロアルキル、C₁-C₁₁-アリーリル、C₄-C₁₁-アラ- C₁-C₁₁-アールキル、C₁-C₁₀-アールキル、C₁-C₁₁-アリーリル、

ル-C₁-C₁₁-アリールであり、Yは、R¹R²C=C、R¹N、酸素、硫黄、C=C=O、C=C=C=S、CPR¹R²であり、R¹、R²は、互いに独立して、C₁-C₁₄-アルキル、C₂-C₁₀-アルケニル、C₁-C₈-シクロアルキル、C₁-C₁₁-アリール、C₁-C₁₁-アラ-C₁-C₁₀-アルキル、C₁-C₁₀-アルキル、C₁-C₁₁-アリールであり、zは、ゼロまたは1から4の整数であり、そしてnは、ゼロまたは1である1で表される化合物の使用。

10 【請求項2】 シクロオレフィン類を重合および共重合させるための請求項1記載の使用。

【請求項3】 シクロオレフィン類および非環状オレフィン類を共重合させるための請求項1記載の使用。

【請求項４】 酸共触媒の存在下における請求項１記載の使用。

【請求項5】 0から200℃の温度における請求項1記載の使用。

【請求項 6】 $n = 1$ である請求項 1 記載の式 (I) で表される化合物。

20 【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、新規なパラジウム触媒およびパラジウム触媒をエチレン系不飽和化合物の重合で用いる使用に関する。

【0002】最近、新しい光学用途では、使用する熱可塑性樹脂の特性プロファイルに対する要求が非常に高くなってきたことから、シクロオレフィン類の重合を非環状オレフィン類の存在下または非存在下で行うことで入手可能なポリマー類に興味が持たれてきている。ポリシクロオレフィン類は非常に高い熱安定性と光学等方性を示しかつまた高い耐水性と耐有機溶剤性を示す。

【0003】 シクロオレフィンのホモポリマー類および
コポリマー類は、光学透明性が高く、複屈折率が低く、
軟化温度が高いことから、光学レンズおよび光学導波
管を製造するための原料としてかつまた情報記録媒体、
例えばコンパクトディスクなどとして用いるに特に適切
である。

【0004】例えば、過去において、シクロオレフィン類の重合をタン化化合物、バナジウム化合物およびメタロセン類を基とするチーグラー (Ziegler) 系を用いて行う試みが成された。H. Cherdrone他、Angew. Makromol. Chem. 223 (1994)、121-133およびこれに引用されている文献を参照のこと。シクロオレフィンの重合で用いるに適した触媒の数が増すに伴って得られるポリシクロオレフィン類の構造的多様性および特性の多様性が增大してきているが、今まで知られていないポリシクロオレフィン類はまだ全ての期待を満足させてはいないことから、公知のシクロオレフィン用触媒とは構造的に異なるシクロオレフィン用触媒が求められていた。

50 【0005】ヨーロッパ特許出願公開第445 755

【0013】R'からR'の定義において、用語「アルケニル」は、炭素原子数が好適には2から18、特に好適には2から12、非常に特に好適には2から6の直鎖もしくは分枝アルケニルを表す。挙げることができる例はビニル、アリル、2-プロペニル、1-ブテニル、2-ブテニル、3-ブテニル、エチニル、1-プロピニル、2-プロピニル、1-ブチニル、2-ブチニル、3-ブチニル、メタリル、クロチルおよびシンナミルである。

【0014】基R'からR'において、用語「シクロアルキル」は、炭素原子数が好適には3から7、特に3、5または6のシクロアルキルを表す。挙げるができる例は未置換もしくは置換シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびシクロヘプテニルである。

【0015】基R'からR'において、用語「アリール」は、アリール部分中の炭素原子数が好適には6から10の未置換もしくは置換アリールを表す。好適な例にはフェニルおよびナフチルが含まれる。このアリール基は、ハロゲン（特に塩素および/またはフッ素）、C₁-C₄-アルコキシ、シアノ、ニトロまたはアミノから成る群から選択される置換基を1から5個持っている。この用語「アリール」はまたヘテロアリールも包含し、ここで、ヘテロアリールは、炭素原子を1から5個と酸素、硫黄および窒素から成る群から選択されるヘテロ原子を1から4個有している任意に同一もしくは異なる置換基で1置換または多置換されていてもよくそして任意に5員から6員の飽和もしくは不飽和炭素環と縮合しているもよいヘテロアリールを表し、ここで、ヘテロアリールは、好適には、ピリジル、ピリミジル、ピラジニル、キノリル、イソキノリル、ピロリル、インドリル、ピラゾリル、イミダゾリル、ベンズイミダゾリル、トリアゾリル、チエニル、ベンゾチエニル、フリル、ベンゾフリル、チアゾリル、ベンゾチアゾリル、イソチアゾリル、オキサゾリル、ベンゾオキサゾリル、イソキサゾリル、チアジアゾリル、イソチアジアゾリル、オキサジアゾリルまたはイソキサジアゾリルを表し、これらは各々任意に同一もしくは異なる置換基で1置換から4置換されていてもよく、ここで、ヘテロアリールの置換基の例は下記のものである：フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、シアノ、ニトロ、ヒドロキシ、メルカプト、アミノ、直鎖もしくは分枝アルコキシまたは直鎖もしくは分枝アルキルチオ（これらは各々炭素原子を1から4個有する）、直鎖もしくは分枝ハロゲンアルコキシまたは直鎖もしくは分枝ハロゲンアルキルチオ（これらは各々炭素原子を1から4個とフッ素および/または塩素原子を1から6個有する）、フェニル、フェノキシ、フェニルチオ、フェニル-C₁-C₄-アルコキシまたはフェニル-C₁-C₄-アルキルチオ。

【0016】基R'からR'において、用語「アラルキ

ル」は、直鎖もしくは分枝アルキル部分中に炭素原子を好適には1から2個、特に1から6個有しそしてアリール部分として好適にはフェニルまたはナフチルを有する化合物を表す。上記アラルキル基の例にはベンジル、 α -メチルベンジル、 α 、 α -ジメチルベンジル、2-フェニルエチル、 α -および β -ナフチルメチルが含まれる。上記アラルキル基は、ハロゲン（特に塩素および/またはフッ素）、ニトロ、シアノ、任意にハロゲン置換されていてもよいC₁-C₄-アルキルもしくは-アルコキシ、例えばメチル、エチル、トリフルオロメチル、ジフルオロクロロメチル、ジフルオロメチル、トリクロロメチル、メトキシ、エトキシ、トリフルオロメトキシ、ジフルオロクロロメトキシまたはジフルオロメトキシなど、任意にハロゲン置換されていてもよいC₁-C₄-アルキルメルカプト、例えばメチルメルカプト、トリフルオロメチルメルカプト、ジフルオロクロロメチルメルカプトなどから成る群から選択される置換基を1から3個持っているもよい。

【0017】基R'からR'において、用語「アルキルアリール」は、C₁-C₄-アルキル、ハロゲン-C₁-C₄-アルキル（例えばトリフルオロメチル、ジフルオロメチルなど）から成る群から選択される置換基を1から3個持つ上記アリール基を表す。

【0018】基R'およびR'において、用語「アルコキシ」は、炭素原子数が好適には1から6、特に1から4の直鎖および分枝アルコキシを表す。好適な例にはメトキシ、エトキシ、n-および1-プロポキシ、n-、1-、s-およびt-ブトキシそしてまたヘキソキシが含まれる。

【0019】基R'およびR'において、用語「アリールオキシ」は、アリール部分中の炭素原子数が好適には1から10の化合物を表す。好適な例はフェノキシおよびナフトキシである。このアリールオキシ基はハロゲン（好適には塩素および/またはフッ素）、C₁-C₄-アルキル、ハロゲン-C₁-C₄-アルキル（例えばジフルオロメチルおよびトリフルオロメチルなど）、シアノ、ニトロまたはアミノから成る群から選択される置換基で1から3置換されているもよい。

【0020】基R'およびR'において、用語「アルキルアミノ」は、各々が個々の直鎖もしくは分枝アルキル部分中に炭素原子を好適には1から4個有するモノアルキルアミノおよびジアルキルアミノ基を表し、ジアルキルアミノの場合、2つの基が、それらが結合している窒素原子と一緒に、任意に酸素、硫黄または窒素原子を含んでいてもよくそして任意に1個または2個のメチル基で置換されていてもよい5員もしくは6員の飽和環を任意に形成しているもよいが、或は各々が炭素原子を3から4個有する直鎖もしくは分枝アルケニルオキシまたは直鎖もしくは分枝アルキルオキシを形成しているもよい。従って、この用語「アルキルアミノ」は、例え

ばメチルアミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、ジエチルアミノ、*n*-プロピルアミノ、ジ-*n*-プロピルアミノ、*i*-プロピルアミノ、ジ-*i*-プロピルアミノ、メチルブチルアミノ、エチルブチルアミノ、ピロリジノ、ピベリジノ、モルホリノ、チオモルホリノ、*N*-メチルピベラジノ、2, 6-ジメチルモルホリノを包含する。

【0021】基R'およびR'において、用語「アリールアミノ」は、
 $-NR''R'''$

【ここで、R''は、水素またはC₁-C₄-アルキル、好適には水素またはメチルを表し、そしてR'''は、炭素原子を好適には3から10個有するアリールまたはヘテロアリール、特に(i)任意に同一もしくは異なるハロゲンノアルキル、ハロゲノアルコキシ、ハロゲノアルキルチオ、ハロゲノアルキルスルフィニルまたはハロゲノアルキルスルホニル基(これらは各々炭素原子を1または2個と同一もしくは異なるハロゲン原子を1から5個有する)でか或は同一もしくは異なるハロゲン、シアノ、ニトロ、アミノ、ヒドロキシ、カルバモイルおよび/またはチオカルバモイル基でか或は二重に結合するジオキシルキレン(これは炭素原子を1または2個有し、そして任意にハロゲンおよび/またはハロゲンメチルで1置換から4置換されていてもよく、ここで、これらの炭素原子は隣接していない)で1置換から5置換されていてもよいフェニル、例えば未置換のフェニル自身、または同一もしくは異なるジフルオロメチル、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメトキシ、ジフルオロクロロメトキシ、トリフルオロエトキシ、ジフルオロメチルチオ、ジフルオロクロロメチルチオ、トリフルオロメチルチオ、トリフルオロメチルスルホニル、トリフルオロメチルスルホニル、フッ素、塩素、臭素、シアノ、ニトロ、カルバモイルおよび/またはチオカルバモイル置換基でか或は二重に結合する式-O-CH₂-O-、-O-CF₂-O-、-O-CF₂-CH₂-O-、-O-CFCl-CFCl-O-

【0022】

【化3】



【0023】または -O-CF₂-CF₂-O- で表される基で1置換から4置換されていてもよいフェニル、または(i i)炭素原子を2から10個と窒素、酸素および硫黄から成る群から選択されるヘテロ原子を1から4個有していても同一もしくは異なるハロゲンノアルキル、ハロゲノアルコキシ、ハロゲノアルキルチオ、ハロゲノアルキルスルフィニルまたはハロゲノアルキルスルホニル基(これらは各々炭素原子を1または2個と同一もし

くは異なるハロゲン原子を1から5個有する)でか或は同一もしくは異なるハロゲン、シアノ、ニトロ、アミノ、ヒドロキシ、カルバモイルおよび/またはチオカルバモイル置換基で1置換から3置換されていてもよいヘテロアリール基、例えばピロリジニル、ピベリジニル、フリル、チエニル、ピラゾリル、イミダゾリル、1, 2, 3-および1, 2, 4-トリアゾリル、オキサゾリル、イソキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、1, 2, 3-, 1, 3, 4-, 1, 2, 4-および1, 2, 5-オキサジアゾリル、アゼビニル、ピロリル、イソピロリル、ピリジル、ピベラジニル、ピリダジニル、ピリミジニル、ピラジニル、1, 3, 5-, 1, 2, 4-および1, 2, 3-トリアジニル、1, 2, 4-, 1, 3, 2-, 1, 3, 6-および1, 2, 6-オキサジニル、オキセビニル、チエビニル、1, 2, 4-ジアゼビニル、キノリル、イソキノリル、キナゾリル、キノキサリル、キノリル、テトラゾリル、インドリル、イミダゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンゾチエニル、ベンゾフリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾキサゾリル、チアジアゾリル、イソチアジアゾリル、オキサジアゾリルおよびイソキサジアゾリルおよびそれらの置換生成物を表す]を表す。

【0024】好適なアリールアミノはアニリノである。

【0025】配位子Lとして好適なアルキルエーテル類には、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、メチル-*n*-ブチルエーテル、テトラヒドロフランおよびジオキサンが含まれる。

【0026】配位子Lとして好適なエステルには、C₁-C₄-カルボン酸と一価もしくは二価C₁-C₄-アルコール類のエステル、例えば酢酸、プロピオン酸および酪酸などとメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオールなどのエステルが含まれる。

【0027】配位子Lとして適切なスルホキシド類およびスルホン類には、例えばジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジブチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジフェニルスルホンなどが含まれる。

【0028】配位子Lとして適切なスルフィミド類およびスルホジミド類には、例えばジフェニルスルフィミド、ジメチルスルフィミド、ジエチル-(*N*-トリメチルシリル)-スルフィミド、ジメチルスルホジミドなどが含まれる。

【0029】配位子Lとして適切な硫黄イリド類には、例えばMe₂SC₂H₅、Me₂S(O)CH₃、Me₂SC₂H₅SiMe₂、Me₂S(O)CH₂SiMe₂、Ph₂S(O)CH₃、Ph₂S(O)CH₂SiMe₂、Me₂SC₂H₅CM₂O、Me₂SC₂H₅CHC₂PhO、Me₂S(O)CH₂PhOが含まれる。

【0030】配位子Lとして適切なアルキルおよびアリ

ールニトリル類には、例えばアセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリルおよびベンゾニトリルなどが含まれる。

【0031】好適な配位子Lは、式R⁹R¹⁰E¹Yで表される配位子である。この好適な配位子Lの例には、式

【0032】

【化4】



【0033】【式中、R⁹、R¹⁰およびR¹¹は、互いに独立して、有機燐化合物、特にPイリド類に通常の置換基、特に直鎖もしくは分枝C₁-C₁₈-アルキル基、C₆-C₁₁-アリール基、C₆-C₁₈-シクロアルキル基、C₆-C₁₁-アリール-C₁-C₁₈-アルキル基、C₁-C₁₈-アルキル-C₆-C₁₁-アリールオキシ基、C₁-C₁₁-アルキルアミノ、C₆-C₁₁-アリールアミノ、C₁-C₁₈-アルキルホスフィノ、C₆-C₁₁-アリールアミノ、C₁-C₁₈-アルキルホスフィノ、C₆-C₁₁-アリールホスフィノ、そしてまた上記炭化水素基が特にシアノ、スルホネート、シリル、スタニル、ハロゲン、ヒドロキシ、アミノ、C₁-C₁₈-アルキルアミノ、C₆-C₁₁-アリールアミノ、ニトロ、C₁-C₁₈-アルキルホスフィノ、C₆-C₁₁-アリールホスフィノ、C₁-C₁₈-アルコキシもしくはC₆-C₁₁-アリールオキシで置換されている基、アルカリ金属、特にリチウム、または基-CO-R¹（ここで、R¹は水素であるか或はR¹で定義した通りである）であるが、R¹は、

【0034】

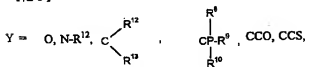
【化5】



【0035】であってもよく、

【0036】

【化6】



【0037】R¹¹およびR¹¹は、互いに独立して、水素、スルホネート基、アルカリ金属、特にリチウム、シリル基、スタニル基、ホスフィノ基、ボラニル基、アシル、ハロゲン、シアノ、基-CO-R¹、またはR¹で示した基であるが、基R¹からR¹の少なくとも2つが一緒になって同素環または複素環の一部になっているもよ

く、特にR¹とR¹は、共通の炭素原子と一緒にあって、飽和もしくは不飽和の同素環または複素環を形成していてもよい）で表される化合物が含まれる。

【0038】好適には、R⁹、R¹⁰およびR¹¹は、互いに独立して、フェニルまたはC₁-C₈-アルキル、特にイソプロピルを表し、XはCHR¹¹を表し、そしてR¹¹は水素またはC₁-C₈-アルキルを表す。

【0039】更に好適な態様において、好適なアルシ基R¹¹からR¹¹は、アセチル、ホルミル、ベンゾイル、カルボメトキシ、カルボエトキシである。

【0040】更に好適な態様において、XはCH₃、CH-フェニル、N-シリル、C(CN)、CH-ビニル、CH-プロベニル、CH-アセチル、CH-アシル、特にCH-ホルミル、CH-アセチル、CH-ベンゾイル、CH-カルボメトキシ、C(アセチル)、C(ベンゾイル)を表す。

【0041】上記配位子はYの自由電子対を通してパラジウム原子に結合する。

【0042】本発明は更にn=1である式(I)で表される化合物も提供する。

【0043】パラジウム化合物(I)は、容易に置き換わり得る配位子を有する出発パラジウム化合物から製造可能である。そのような配位子の例は、シクロオクタジエン、ジメチルチオエーテル、ジメチルシエタンおよびテトラメチルエチレンジアミンなどである。適切な出発パラジウム成分は、例えば式LgPdClR¹【式中、Lgは、容易に置き換わり得る配位子である】で表される化合物またはその二量体、例えば（シクロオクタジエン）メチルパラジウムクロライドまたはビス（ジメチルチオエーテル）-メチルパラジウムクロライドなどである。このような出発パラジウム化合物とほぼ等モル量の（チオ）エノールR¹R¹E-C(R¹)=C(R¹)-XHのアルカリ金属塩、例えばナトリウムのホスフィノエノラト塩などとはほぼ等モル量の配位子Lを如何なる順で反応させてもよい。この反応は好適には不活性有機溶媒、例えば塩化メチレンまたはトルエン中で実施する。この反応で生じたアルカリ金属ハロゲン化合物を濾別した後、エーテルまたはヘキサンを添加して所望生成物(I)の沈殿を起こさせてもよい。或は溶媒をある程度除去してその残りの溶液を冷却することで晶析を行うことも可能である。

【0044】パラジウム化合物(I)は単独で重合触媒として使用可能である。しかしながら、しばしば共触媒を付随的に用いると向上した結果が得られることを見出した。

【0045】適切な共触媒は、原則として、酸性の化合物（ルイス酸およびブレンステッド酸の両方）である。このような酸性化合物には、例えば有機アルミニウムハライド類、例えばR₃AlCl、R₂AlCl、R₂AlI、R₂AlBr、C₂（各場合ともR=C₁-C₁₈）、好適にはC₁-C₁、

ーアルキル)などが含まれる。好適な共触媒にはまた米国特許第5 155 188号に記述されている化合物も含まれ、このような化合物は、式
 $(R, MO), R', AlX, \text{または} (RO), R', AlX,$

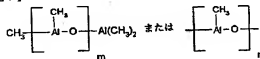
【式中、Mは、ケイ素、錫、ゲルマニウム、鉛またはアルミニウムであり、R、R'は、互いに独立して、各々の炭素原子数が18以下のアルキル、アルキレン、アルキニル、アリール、アラールキル、アラールキレンまたはアラールキニル、好適にはC₁-C₁-アルキルまたはフェニルであり、そしてM=A1の場合にはRまたはR'のいずれかがハロゲンであり、Xは、塩素、フッ素、臭素またはヨウ素、好適には塩素であり、aは、0.5から2.5、好適には0.75であり、bは、0.25から2、好適には0.5から1であり、cは、ゼロから2、好適には0.72から1.25であり、a+b+c=3であり、nは、2 (M=A1の場合)または3である]で表される。

【0046】基(RO)をR₂SiOで置き換えると、シロキサン基を有する有効な共触媒が生じ得る。

【0047】好適なさらなる共触媒は、アルミノキサン類、即ち有機アルミニウム化合物と水を1:1 (他のA1/水比も可能である)で反応させた生成物、例えばトリメチルアルミニウムの部分加水分解物であり、この部分加水分解物は式

【0048】

【化7】



(環状)

(環状)

【0049】【式中、m=2-100およびn=3-30】で表されるメチルアルミノキサン(MAO)として知られる。

【0050】理解に役立つと言った観点で、一般に、1つの配位部位が容易に自由になる、即ち重合させるべきモノマーとの相互作用で利用され得るように、(通常はかさ高くて)弱く配位するか或は配位しないアニオンを中心金属の配位子場を導入することにより、活性化を行う。

【0051】例えば、ブレンステッド酸であるHX【ここで、Xは、例えばトリフルオロメチルスルホネートなどであってもよい】との反応で、中心金属の付近にそのようなアニオンを生じさせる。共触媒として用いるに適切な他のアニオンは、例えばPF₆⁻、SbF₆⁻、SnCl₄⁻、および過塩素酸塩などである。

【0052】また、個々のアニオンの塩、例えばアルカリ金属、アルカリ土類金属、タリウム、銀、ホスホニウムおよびアンモニウムの塩などを用いてそのようなアニ

オンを導入することも可能である。

【0053】好適なさらなる共触媒には、BR₃型のホウ素化合物、例えばトリス(ペンタフルオロフェニル)ーボランなど、或はHBR₃またはMBR₃【ここで、BR₃はテトラフルオロボレート、テトラフェニルボレート、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートまたはテトラキス[3,5-ジ(トリフルオロメチル)ーフェニル]ーボレートである】型のホウ素化合物が含まれる。

【0054】また、上記有機酸の塩であるcat⁺BR₃【ここで、カチオンcat⁺は、例えばNa⁺、K⁺、Li⁺、Mg⁺、Ca⁺、Ag⁺、Tl⁺、トリフェニルメチル、N⁺(C₁-C₁₁-アルキル)、特にN-ジアルキル-アニリニウムイオン類から成る群から選択される】も好適である。

【0055】触媒および共触媒は個別に或は一緒に添加可能である。反応中、触媒と共触媒は錯体の形態で存在している可能性がある。このような錯体はインサチューで生じ得るか、或はこれを個別の反応で生じさせてこのようにして前以て生じさせた形態(溶液中)または単離形態(固体として)で反応に添加することも可能である。

【0056】本発明の触媒を用いて重合させるべきシクロオレフィン類には、全てのシクロオレフィン類、例えばシクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキサジエンばかりでなくまた多環状のシクロオレフィン類、例えばジシクロペンタジエンまたは例えばヨーロッパ特許出願公開第608 903号に記述されている如き多環状のシクロオレフィン類も含まれる、即ちビシクロ-2-ヘプテン類、トリシクロ-3-デセン類、トリシクロ-3-ウンデセン類、テトラシクロ-3-ドデセン類、ペンタシクロ-4-ペンタデセン類、ペンタシクロペンタデカジエン類、ペンタシクロ-3-ペンタデセン類、ペンタシクロ-4-ヘキサデセン類、ペンタシクロ-3-ヘキサデセン類、ヘキサシクロ-4-ヘプタデセン類、ヘプタシクロ-5-エイコセン類、ヘプタシクロ-4-エイコセン類、ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン類、オクタシクロ-5-ドデセン類、ノナシクロ-5-ペンタコセン類、ノナシクロ-6-ヘキサコセン類、シクロペンタジエン/アセナフチレン付加体、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン類、および1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン類、例えばビシクロ[2,2,1]ヘプテ-2-エン、6-メチルビシクロ[2,2,1]ヘプテ-2-エン、5,6-ジメチルビシクロ[2,2,1]ヘプテ-2-エン、1-メチルビシクロ[2,2,1]ヘプテ-2-エン、6-エチルビシクロ[2,2,1]ヘプテ-2-エン、6-n-ブチルビシクロ[2,2,1]ヘプテ-2-エン、6-イソブチルビシクロ[2,2,1]ヘプテ-

2-エン、7-メチルビシクロ [2. 2. 1.] ヘプテ
 -2-エン、エチリデン-ノルボルネン、ビニル-ノル
 ボルネン、トリシクロ [4. 3. 0. 1^{1,1}] -3-ド
 セン、2-メチルトリシクロ [4. 3. 0. 1^{1,1}] -
 3-ドセン、5-メチルトリシクロ [4. 3. 0. 1^{1,1}]
 -3-ドセン、トリシクロ [4. 3. 0. 1^{1,1}]
 -3-ウンデセン、10-メチルトリシクロ [4. 4.
 0. 1^{1,1}] -3-ウンデセン、テトラシクロ [4.
 4. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1}] -3-ドデセン、8-メチル
 テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1}] -3-ド
 デセン、8-エチルテトラシクロ [4. 4. 0.
 1^{1,1}, 1^{1,1}] -3-ドデセン、8-プロピルテトラ
 シクロ [4. 4. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1}] -3-ドデセ
 ン、8-ブチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1}]
 -3-ドデセン、8-イソブチルテトラシクロ
 [4. 4. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1}] -3-ドデセン、8-
 ヘキシルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1}]
 -3-ドデセン、8-シクロヘキシルテトラシクロ
 [4. 4. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1}] -3-ドデセン、8-
 ステアリルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{1,1},
 1^{1,1}] -3-ドデセン、5, 10-ジメチルテトラシ
 クロ [4. 4. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1}] -3-ドデセン、
 2, 10-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0.
 1^{1,1}, 1^{1,1}] -3-ドデセン、8, 9-ジメチルテ
 トラシクロ [4. 4. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1}] -3-ドデ
 セン、8-メチル-9-エチルテトラシクロ [4. 4.
 0. 1^{1,1}, 1^{1,1}] -3-ドデセン、11, 12-ジ
 メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1}] -
 3-ドデセン、2, 7, 9-トリメチルテトラシクロ
 [4. 4. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1}] -3-ドデセン、9-
 エチル-2, 7-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0.
 1^{1,1}, 1^{1,1}] -3-ドデセン、9-イソブチル-
 2, 7-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{1,1},
 1^{1,1}] -3-ドデセン、9, 11, 12-トリメチル
 テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1}] -3-ド
 デセン、9-エチル-11, 12-ジメチルテトラシ
 クロ [4. 4. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1}] -3-ドデセン、9
 -イソブチル-11, 12-ジメチルテトラシクロ
 [4. 4. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1}] -3-ドデセン、5,
 8, 9, 10-テトラメチルテトラシクロ [4. 4.
 0. 1^{1,1}, 1^{1,1}] -3-ドデセン、8-エチリデン
 テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1}] -3-ド
 デセン、8-エチリデン-9-メチルテトラシクロ
 [4. 4. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1}] -3-ドデセン、8-
 エチリデン-9-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{1,1},
 1^{1,1}] -3-ドデセン、8-エチリデン-9-
 イソプロピルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1}]
 -3-ドデセン、8-エチリデン-8-ブチルテ
 トラシクロ [4. 4. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1}] -3-ドデ
 セン、8-n-プロピリデンテトラシクロ [4. 4.

0. 1^{1,1}, 1^{1,1}] -3-ドデセン、8-n-プロピ
 リデン-9-メチルテトラシクロ [4. 4. 0.
 1^{1,1}, 1^{1,1}] -3-ドデセン、8-n-プロピリデ
 ン-9-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1}]
 -3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-イ
 ソプロピルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{1,1},
 1^{1,1}] -3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-
 ブチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1}] -
 3-ドデセン、8-イソプロピリデンテトラシクロ
 [4. 4. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1}] -3-ドデセン、8-
 イソプロピリデン-9-メチルテトラシクロ [4. 4.
 0. 1^{1,1}, 1^{1,1}] -3-ドデセン、8-イソプロピ
 リデン-9-エチルテトラシクロ [4. 4. 0.
 1^{1,1}, 1^{1,1}] -3-ドデセン、8-イソプロピリデ
 ン-9-イソプロピルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{1,1},
 1^{1,1}] -3-ドデセン、8-イソプロピリデン
 -9-ブチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1}]
 -3-ドデセン、8-クロロテトラシクロ [4.
 4. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1}] -3-ドデセン、8-プロモ
 テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1}] -3-ド
 デセン、8-フルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{1,1},
 1^{1,1}] -3-ドデセン、8, 9-ジクロロテト
 ラシクロ [4. 4. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1}] -3-ドデセ
 ン、ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{1,1}, 0^{1,1},
 0^{1,1}] -4-ベンタデセン、1, 3-ジメチルベンタ
 シクロ [6. 5. 1. 1^{1,1}, 0^{1,1}, 0^{1,1}] -4-ベ
 ンタデセン、1, 6-ジメチルベンタシクロ [6. 5.
 1. 1^{1,1}, 0^{1,1}, 0^{1,1}] -4-ベンタデセン、1
 4, 15-ジメチルベンタシクロ [6. 5. 1.
 1^{1,1}, 0^{1,1}, 0^{1,1}] -4-ベンタデセン、ペンタシ
 クロ [7. 4. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1}, 0^{1,1}] -3-ベ
 ンタデセン、メチル置換ベンタシクロ [7. 4. 0. 1^{1,1},
 1^{1,1}, 0^{1,1}] -3-ベンタデセン、ペンタシ
 クロ [6. 5. 1. 1^{1,1}, 0^{1,1}, 0^{1,1}] -4, 10
 -ベンタデカジエン、ペンタシクロ [8. 4. 0. 1^{1,1},
 1^{1,1}, 0^{1,1}] -3-ヘキサデセン、11-メ
 チルベンタシクロ [8. 4. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1}, 0^{1,1}]
 -3-ヘキサデセン、11-エチルベンタシクロ
 [8. 4. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1}, 0^{1,1}] -3-ヘキサ
 デセン、10, 11-ジメチルベンタシクロ [8. 4.
 0. 1^{1,1}, 1^{1,1}, 0^{1,1}] -3-ヘキサデセン、ベ
 ンタシクロ [6. 6. 1. 1^{1,1}, 0^{1,1}, 0^{1,1}] -4
 -ヘキサデセン、1, 3-ジメチルベンタシクロ [6.
 6. 1. 1^{1,1}, 0^{1,1}, 0^{1,1}] -4-ヘキサデセン、
 15, 16-ジメチルベンタシクロ [6. 6. 1. 1^{1,1},
 0^{1,1}, 0^{1,1}] -4-ヘキサデセン、ヘキサシ
 クロ [6. 6. 1. 1^{1,1}, 1^{1,1}, 0^{1,1}, 0^{1,1}] -4
 -ヘプタデセン、12-メチルヘキサシクロ [6.
 6. 1. 1^{1,1}, 1^{1,1}, 0^{1,1}, 0^{1,1}] -4-ヘブ
 タデセン、12-エチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1

1, 1^{1,1}, 1^{1,1,1}, 0^{1,1,1}, 0^{1,1,1,1}] - 4-ヘプタデセン、
 12-イソブチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{1,1},
 1^{1,1,1}, 0^{1,1,1}, 0^{1,1,1,1}] - 4-ヘプタデセン、1,
 6, 10-トリメチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1
 1, 1^{1,1,1}, 0^{1,1,1}, 0^{1,1,1,1}] - 4-ヘプタデセン、
 ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1}, 1^{1,1,1},
 0^{1,1,1}, 0^{1,1,1,1}] - 5-エイコセン、ヘプタシクロ
 [8. 7. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1,1}, 1^{1,1,1,1}, 0^{1,1,1}, 0
 1^{1,1,1}] - 4-エイコセンおよびそのジメチル置換誘
 導体、ヘプタシクロ [8. 8. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1}, 1
 1^{1,1,1}, 0^{1,1,1}, 0^{1,1,1,1}] - 5-ヘンエイコセン、ヘプ
 タシクロ [8. 8. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1,1}, 1^{1,1,1,1}, 0
 1^{1,1}, 0^{1,1,1,1}] - 5-ヘンエイコセンおよびそのトリ
 メチル置換誘導体、15-メチルヘプタシクロ [8.
 8. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1,1}, 1^{1,1,1,1}, 0^{1,1,1}, 0^{1,1,1,1}]
 - 5-ヘンエイコセン、5-メチル-ビシクロ [2.
 2. 1] ヘプテ-2-エン、5-C₁-C₁₁-アルキル
 -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプテ-2-エン、例えば5
 -エチル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプテ-2-エン、
 5-プロピル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプテ-2-エ
 ン、5-フェニル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプテ-2
 -エンなど、5-メチル-5-フェニル-ビシクロ
 [2. 2. 1] ヘプテ-2-エン、5-ベンジル-ビシ
 クロ [2. 2. 1] ヘプテ-2-エン、5-トリル-ビ
 シクロ [2. 2. 1] ヘプテ-2-エン、2- (エチル
 フェニル) -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプテ-2-エ
 ン、5- (イソプロピルフェニル) -ビシクロ [2.
 2. 1] ヘプテ-2-エン、5-ビフェニル-ビシクロ
 [2. 2. 1] ヘプテ-2-エン、5- (β-ナフチ
 ル) -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプテ-2-エン、5-
 (α-ナフチル) -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプテ-2
 -エン、5- (アントラセニル) -ビシクロ [2. 2.
 1] ヘプテ-2-エン、5, 6-ジフェニル-ビシクロ
 [2. 2. 1] ヘプテ-2-エン、1, 4-メタノー
 [4. 4. a. 9a-テトラヒドロフルオレン、1, 4
 -メタノー-1, 4. 4a. 5. 10. 10a-ヘキサヒ
 ドロアントラセン、8-フェニルテトラシクロ [4.
 4. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1,1}] - 3-ドデセン、8-メチル
 -8-フェニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{1,1}, 1
 1^{1,1,1}] - 3-ドデセン、8-ベンジル-テトラシクロ
 [4. 4. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1,1}] - 3-ドデセン、8-
 トリル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1,1}]
 - 3-ドデセン、8- (エチルフェニル) -テトラシ
 クロ [4. 4. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1,1}] - 3-ドデセン、8-
 (イソプロピルフェニル) -テトラシクロ [4. 4.
 0. 1^{1,1}, 1^{1,1,1}] - 3-ドデセン、8, 9-ジフェ
 ニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1,1}]
 - 3-ドデセン、8- (ビフェニル) -テトラシクロ
 [4. 4. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1,1}] - 3-ドデセン、8-
 (β-ナフチル) -テトラシクロ [4. 4. 0.

1^{1,1}, 1^{1,1,1}] - 3-ドデセン、8- (α-ナフチ
 ル) -テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1,1}] -
 3-ドデセン、および8- (アントラセニル) -テトラ
 シクロ [4. 4. 0. 1^{1,1}, 1^{1,1,1}] - 3-ドデセン
 など、が含まれる。

[0057] 好適なシクロオレフィン類には、また、ハ
 ロゲン、-CN、C₁-C₁₁-アルキル、C₁-C₁₁-ア
 ルコキシ、C₁-C₁₁-アルキレン-COO-C₁-C₁₁-
 アルキル、C₁-C₁₁-アルキレン-O (O) C-C₁-
 C₁₁-アルキルで好適には1分子当たり1から3置換さ
 れているシクロオレフィン類も含まれる。

[0058] また、このシクロオレフィン類の重合を非
 環状のモノオレフィン類もしくはジオレフィン類、アル
 キン類および酸化炭素の存在下で行うことも可能であ
 る。適切な非環状オレフィン類には、C₁-C₁₁-α-
 オレフィン類およびC₁-C₁₁-ジオレフィン類、例え
 ばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、
 1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-
 1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル
 1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、
 4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘ
 キセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1
 -デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキ
 サデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、および
 上記α-オレフィン類の混合物、そしてまた1, 3-ノ
 タジエン、イソブレン、1, 4-ペンタジエン、1, 4
 -および1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエ
 ン、1, 6-および1, 7-オクタジエン、1, 8-ノ
 ナジエン、1, 9-デカジエン、1, 11-ドデカジエ
 ン、1, 19-エイコジエン、および上記ジオレフィン
 類の混合物が含まれる。また、α-オレフィン類とジオ
 レフィン類の混合物も適切である。

[0059] 上記オレフィン類およびジオレフィン類
 は、更に、例えばフェニル、置換フェニル、ハロゲン、
 エステル化カルボキシル基、無水酸基などで置換されて
 いてもよく、この種類の化合物は、例えばクロロブレ
 ン、ステレン、メチルステレン、クロロステレン、フル
 オロステレン、インデン、4-ビニル-ビフェニル、ビ
 ニルフルオレン、ビニルアントラセン、メタアクリル酸
 40 メチル、アクリル酸エチル、ビニルシラン、トリメチル
 アリルシラン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、テトラフ
 ルオエチレン、イソブチレン、ビニルカルバゾール、
 ビニルピロリドン、アクリロニトリル、ビニルエーテル
 類およびビニルエステル類などである。更にまた、本発
 明に従い、開環重付加、例えばラクトン類、例えばε-
 カプロラクトンまたはδ-バレロラクトンなどの開環重
 付加、またはラクタム類、例えばε-カプロラクタムな
 どの開環重付加を行うことも可能である。好適なモノマ
 ー類は、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オ
 50 クテン、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-オクタジエ

ン、メタアクリル酸メチル、 ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトンおよびアセチレンである。

【0060】良好な加工性を示すポリマー類を製造しようとする場合には、長鎖置換基を有するモノマー類とシクロオレフィン類の共重合を行うことを推奨することができ、このような手段を用いると、ガラス転移温度を必要に応じて下げることができる。長鎖のアルキル置換基、特に炭素原子数が8から20のアルキル置換基が好適である。

【0061】本触媒および任意の共触媒はそのまま均一形態で或は支持体に支持させた不均一形態で個別に或は一緒に使用可能である。ここで、このような支持体材料は無機または有機物であってもよく、例えばシリカゲル、 Al_2O_3 、 $MgCl_2$ 、セリウム誘導体、炭粉およびポリマー類などであってもよい。

【0062】この重合は溶液、スラリー、塊状または気相中で実施可能である。これは連続またはバッチ様式で実施可能である。本触媒を最初に仕込んだ後にモノマーを計量して入れてもよい。しかしながら、また、モノマーを最初に仕込んだ後に本触媒を計量して入れることも可能である。同様に、触媒とモノマーを最初に仕込んでおくか或は触媒とモノマーを個々別々の2つの流れとして反応ゾーンに導入することも可能である。

【0063】本発明の触媒を用いた重合は、好適には水と酸素を排除して、塊状または溶液中で実施可能である。溶液重合で用いるに適切な有機溶媒には、芳香族、例えばトルエン、クロロベンゼン、ニトロベンゼンなど、ハロゲン化脂肪族、例えば塩化メチレン、テトラクロエタンなど、およびそれらの混合物が含まれる。

【0064】バッチ式方法の場合、本発明の触媒は、重合させるべきモノマーを基準にして 10^{-1} から 10^{-4} のモル比に相当する量で使用可能である。また共触媒も用いるならば、触媒/共触媒のモル比を、Al含有共触媒の場合には一般に 1 から 10^{-1} 、好適には 10^{-1} から 10^{-4} にし、或はホウ素含有共触媒の場合には 10^{-1} から 10^{-1} にする。

【0065】この重合は0から200℃、好適には20から160℃の温度で実施可能である。

【0066】非溶媒、例えばメタノールまたはエタノールなどを用いてポリマーを沈澱させてもよくそしてその後乾燥を行ってもよい。

【0067】本発明に従って用いるべき触媒Iは、また、Heck反応においてオレフィン類のアリール化およびアルキル化も触媒する。

【0068】

【実施例】

A. パラジウム触媒の合成

1. ビス(イリド)パラジウム錯体

$[PdPh(PPh_3)CHCPhO](PPh_3PClH_2)$ の製造

THFに $[Ph_3PCH=C(O)Ph]Na$ が0.52g(1.59ミリモル)入っている溶液をTHFに(TMEDA)Pd(Ph)Iが0.68g(1.59ミリモル)入っている溶液に加えた後、その混合物を1時間攪拌する。その後、THFに $Ph_3P=CH_2$ が0.44g(1.59ミリモル)入っている溶液を加えた後、その混合物を3時間攪拌する。溶媒を減圧下で全部除去した後、その残渣をトルエンで抽出する。その抽出液を減圧下で蒸発させ、エーテルと混合した後、0℃で結晶化させる。その結果として生じた黄色がかった結晶を単離して減圧下で乾燥させる。収量:0.63g(52%)。

【0069】 1H NMR {400.1 MHz, $CDCl_3$ }: δ (ppm) = 7.60 (m, 6H, Ph); 7.42 (m, 3H, Ph); 7.29 (m, 8H, Ph); 7.23-7.45 (m, 13H, Ph); 6.69 (m, 2H, Ph); 6.65 (m, 3H, Ph); 4.67 (s, 1H, CH); 1.72 (dd, 2H, $J_{HH} = 11.9$ Hz, $J_{HH} = 7.6$ Hz, CH); ^{13}C { 1H }-NMR {161.9 MHz, $CDCl_3$ }: δ (ppm) = 36.9, 23.0。

【0070】 $[PdMe(PPh_3)CHCPhO](PPh_3PCH_2)$ の製造
トルエンに $[Ph_3PCH=C(O)Ph]Na$ が4.51g(13.8ミリモル)入っている懸濁液をトルエンに(COD)Pd(Me)Clが3.66g(13.8ミリモル)入っている懸濁液に加える。直ちに黄色の溶液が生じ、それを12時間攪拌すると黄色がかった懸濁液が生じる。これをトルエンに $Ph_3P=CH_2$ が3.82g(13.8ミリモル)入っている溶液と混合した後、その混合物を2から3時間攪拌する。次に、揮発性成分を減圧下で全部除去した後、その残渣を塩化メチレンで抽出する。その結果として得た抽出液を減圧下で蒸発させ、エーテルと混合した後、-20℃に冷却することで結晶化させる。その結果として生じたくすんだ白色の結晶を単離して減圧下で乾燥させる。その母液を蒸発乾固させ、再び少量の塩化メチレンで取り上げ、エーテルと混合した後、-20℃で結晶化させる。その結果として生じた結晶の処理をこの上に示したのと同様に行う。収量:7.27g(76%)。

【0071】 1H NMR {400.1 MHz, $CDCl_3$ }: δ (ppm) = 7.91-7.20 (m, 30H, Ph); 4.79 (s, 1H, CH); 1.66 (dd, 2H, $J_{HH} = 12.3$ Hz, $J_{HH} = 7.6$ Hz, CH); -0.17 (d, 3H, $J_{HH} = 4.9$ Hz, Me); ^{13}C { 1H }-NMR {100.6 MHz, $CDCl_3$ }: δ (ppm) = 18.26 (d, $J_{CC} = 22$ Hz, CO); 140.8 (d, $J_{CC} = 15$ Hz, Ph); 138.3 (s, Ph); 137.9 (s, Ph); 133.7 (d, $J_{CC} = 10$ Hz, Ph); 13

2.5 (d, $J_{rc}=12\text{Hz}$, Ph) ; 132.3 (d, $J_{rc}=3\text{Hz}$, Ph) ; 128.9 (d, $J_{rc}=2\text{H}$ z, Ph) ; 128.7 (d, $J_{rc}=12\text{Hz}$, Ph) ; 128.1 (d, $J_{rc}=10\text{Hz}$, Ph) ; 128.1 (s, Ph) ; 127.4 (s, Ph) ; 127.2 (s, Ph) ; 75.5 (d, $J_{rc}=56\text{Hz}$, C H) ; 0.6 (dd, $J_{rc}=29\text{Hz}$, $J_{rc}=94\text{H}$ z, CH₂) ; -11.2 (d, $J_{rc}=6\text{Hz}$, Me) ; ¹¹P {¹H} -NMR {161.9 MHz, CD₂Cl₂} : δ (ppm) = 34.6, 23.9.

[0072] 2. イリド-ホスフィン-パラジウム錯体

[PdPh (Ph₃PCHCPhO) (Ph₃P)] の製造

塩化メチレンに [Ph₃PCH=C (O) Ph] Na が 0.40 g (1.24ミリモル) 入っている溶液を塩化メチレンに (TMEDA) Pd (Ph) I が 0.53 g (1.25ミリモル) 入っている溶液に加える。約1時間後、ミルク状の黄色懸濁液を得、これをケイソウ土に通して濾過する。次に、その濾液を 0.33 g (1.24ミリモル) のトリフェニルホスフィンと混合した後、更に1時間攪拌する。揮発性成分を減圧下で全部除去した後、その残渣をトルエンで抽出して濾過する。その濾過液を減圧下で蒸発させた後、ヘキサンと混合する。その結果として黄色がかった沈殿物が生成する。その混合物を0℃に放置することで沈殿を完了させる。次に、その沈殿物を単離し、ヘキサンで洗浄した後、減圧下で乾燥させる。収量: 0.78 g (87%)。

[0073] ¹H NMR {400.1 MHz, CD₂Cl₂} : δ (ppm) = 7.56 (m, 2H, Ph) ; 7.43-7.13 (m, 2H, Ph) ; 6.64 (d, 2H, $J_{HH}=6.7\text{Hz}$, Ph) ; 6.54 (m, 1H, Ph) ; 6.43 (t, 2H, $J_{HH}=7.5\text{Hz}$, Ph) ; 4.87 (br s, 1H, CH) ; ¹¹P {¹H} -NMR {161.9 MHz, CD₂Cl₂} : δ (ppm) = 23.4 (AB系) ; 20.1 (AB系)。

[0074] [PdMe (Ph₃PCHCPhO) (Ph₃P)] の製造

トルエンに [Ph₃PCH=C (O) Ph] Na が 3.89 g (10.8ミリモル) 入っている溶液をトルエンに [(PPh₃) Pd (Me) Cl] が 3.52 g (10.8ミリモル) 入っている懸濁液にゆつくりと加える。黄色の懸濁液が生じ、これを4時間攪拌する。この懸濁液をケイソウ土に通して濾過した後、その溶媒を減圧下で除去する。その残渣を再びトルエンで取り上げた後、濾過する。その溶媒を減圧下で除去した後、その残渣をヘキサンとエーテルで洗浄する。収量: 3.98 g (54%)。

[0075] ¹H NMR {400.1 MHz, CD₂Cl₂}

Cl₂) : δ (ppm) = 7.68-7.60 (m, 12 H, Ph) ; 7.41-7.27 (m, 15H, Ph) ; 7.20-7.16 (mm, 3H, Ph) ; 4.83 (d, 1H, $J_{HH}=4.6$, $J_{HH}=0.8\text{Hz}$, CH) ; 0.16 (dd, 3H, $J_{HH}=4.4\text{Hz}$, Me) ; ¹¹P {¹H} -NMR {161.9 MHz, CD₂Cl₂} : δ (ppm) = 28.5 (AB系) ; 24.2 (AB系)。

[0076] [PdMe (Ph₃PCHCPhO) (Et₃P)] の製造

[PdMe (Ph₃PCHCPhO) (Ph₃P)] の方法と同様な方法を用いて、1.48 g (5.38ミリモル) の [(PPh₃) Pd (Me) Cl] と 1.76 g (5.38ミリモル) の [Ph₃PCH=C (O) Ph] Na から [PdMe (Ph₃PCHCPhO) (Et₃P)] を 46% (1.34 g) の収率で得る。

[0077] ¹H NMR {400.1 MHz, CD₂Cl₂} : δ (ppm) = 7.77-7.75 (m, 12 H, Ph) ; 7.58-7.53 (m, 4H, Ph) ; 7.31-7.27 (m, 6H, Ph) ; 7.23-7.30 (m, 3H, Ph) ; 4.81 (d, 1H, $J_{HH}=4.3\text{Hz}$, CH) ; 1.78 (quint, 6H, $J_{HH}=7.6\text{Hz}$, $J_{HH}=1.5\text{Hz}$, CH₂) ; 1.14 (ddt, 9H, $J_{HH}=15.0\text{Hz}$, $J_{HH}=1.1\text{Hz}$, CH₂-Et) ; 0.24 (dd, 3H, $J_{HH}=5.3\text{Hz}$, $J_{HH}=5.2\text{Hz}$, CH₂Pd) ; ¹¹P {¹H} -NMR {161.9 MHz, CD₂Cl₂} : δ (ppm) = 28.0 (AB系) ; 18.4 (AB系)。

[0078] 3. イリド-イミン-パラジウム錯体の製造

[PdMe (Ph₃PCHCPhO) (Ph₃PC H₂)] の方法と同様な方法を用いて、1.42 g (5.58ミリモル) の (COD) Pd (Me) Cl と 1.82 g (5.58ミリモル) の [Ph₃PCH=C (O) Ph] Na と 2.58 g (5.58ミリモル) の Ph₃P=NH から [PdMe (Ph₃PCHC O) Ph (Ph₃PNH)] を 73% (2.83 g) の収率で得る。

[0079] ¹H NMR {400.1 MHz, CD₂Cl₂} : δ (ppm) = 7.90 (m, 6H, Ph) ; 7.51 (m, 7H, Ph) ; 7.37 (m, 6H, Ph) ; 7.27 (m, 8H, Ph) ; 7.09 (m, 1H, Ph) ; 7.03 (m, 2H, Ph) ; 4.56 (d, 1H, $J_{HH}=2.0\text{Hz}$, CH) ; 1.19 (br s, 1H, NH) ; 0.00 (d, 3H, $J_{HH}=2.1\text{Hz}$, Me) ; ¹¹P {¹H} -NMR {161.9 MHz, CD₂Cl₂} : δ (ppm) = 34.3 (d, $J_{HH}=13\text{Hz}$, 32.4 (d)。

[0080] 4. イリド-ヒリジン-パラジウム錯体

[PdMe (Ph, PCHCPhO) (C₆H₅N)] の製造

[PdMe (Ph, PCHCPhO) (Ph₃PC H₃)]、の方法と同様な方法を用いて、1.00 g (3.77ミリモル)の(COD)Pd(Me)Clと1.32 g (3.77ミリモル)の[Ph₃PCH=C(O)Ph]Naと0.30 ml (2.98 mg, 3.77ミリモル)のピリジンから[PdMe (Ph, PCHCPhO) (C₆H₅N)]を48% (920 mg)の収率で得る。

[0081] ¹H NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 8.88 (d, 2H, J_{HH} = 4.6 Hz, o-H-py); 7.80 (m, 3H, m-H-PyおよびPh); 7.63 (m, 4H, Ph); 7.42 (m, 2H, Ph); 7.33 (m, 6H, Ph); 7.23 (m, 3H, m-H-PyおよびPh); 4.73 (d, 1H, J_{HH} = 1.7 Hz, CH); 0.36 (s, 3H, Me); ³¹P {¹H} -NMR (161.9 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 33.7.

[0082] 5. 触媒前駆体

[(COD)Pd(Me)Cl]の製造

メタノールにNa₂PdCl₂が12.0 g (40.8ミリモル)入っている溶液に1.5-CODを12.0 ml (97.8ミリモル)加え、その混合物を12時間攪拌し、その結果として生じた黄色固体を濾別してメタノールで洗浄する。この生成物を塩化メチレン/メタノールの1:1混合物に懸濁させ、6.8 ml (48.9ミリモル)のSnMe₄と混合した後、その混合物を3時間攪拌する。次に、揮発性成分を減圧下で全部除去した後、その残渣をエーテルで抽出する。次に、その残存する残渣の再結晶を塩化メチレン/エーテルを用いて行う。収量: 7.71 g (71%)。

[0083] 参照: P. W. N. M. van Leeuwen, C. F. Roobeek, EP-A 380162 (1990); R. E. Ruelke, I. M. Han, C. J. Elsevier, P. W. N. M. van Leeuwen, C. F. Roobeek, M. C. Zoutberg, Y. F. Wang, C. H. Stam, Inorg. Chim. Acta (1990) 169, 5.

[0084] [(Ph₃P)Pd(Me)Cl]₂の製造
トルエンに(COD)Pd(Me)Clが2.96 g (11.2ミリモル)入っている溶液にトリフェニルホスフィンを2.93 g (11.2ミリモル)加えた後、その混合物を3時間攪拌する。次に、生じた沈殿物を濾別し、トルエンそしてヘキサンで洗浄した後、減圧下で乾燥させる。収量: 3.89 g (83%)。

[0085] 参照: F. T. Ladipo, G. K. Anderson, Organometall

ics (1994) 13, 303.

[0086] Na [Ph₃PCHCPhO]の製造

エーテルにPh₃PCH₂CPhOが5.57 g (18.3ミリモル)入っている懸濁液に、-78℃で、THF中1.0モル規定のナトリウムビス(トリメチルシリル)アミドを18.3 ml (18.3ミリモル)滴下する。滴下終了後、その混合物を室温に温め、その結果として生じた黄色溶液を12時間攪拌する。次に、揮発性成分を減圧下で全部除去する。その残渣の再結晶をエーテルを用いて行う。

[0087] 参照: M. D. Fryzuk, X. Gao, S. J. Rettig, Can. J. Chem. (1995) 73, 1175-80の方法に類似した方法。

[0088] (TMEDA)Pd(Me)Clの製造
THFに「PD(DBA)」が9.72 g (16.9ミリモル)入っている溶液にTMEDAを2.95 g (25.4ミリモル)加えた後、ヨードベンゼンを3.45 g (16.9ミリモル)加える。この溶液を40℃で1時間攪拌し、セライトに通して濾過した後、その濾液の蒸発乾燥を減圧下で行う。その結果として生じたオレンジ色の固体をエーテルで洗浄した後、減圧下で乾燥させる。収量: 3.30 g (46%)。

[0089] 参照: W. de Graf, J. van Wegen, J. Boersma, A. L. Spek, G. van Koten, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas (1989) 108, 275.

[0090] 用いた省略形:

DBA=ジベンジリデンアセトン
TMEDA=テトラメチルエチレンジアミン
COD=シクロオクタジエン
THF=テトラヒドロフラン
Me=メチル
Ph=フェニル

B. 重合における触媒特性

1. ノルボルネン重合

我々は、我々のパラジウム触媒がノルボルネンの重合において室温および80℃で示す触媒活性を試験した。モノマー/触媒のモル比を1000-100000:1にした。反応を1時間行い、エタノール中で沈殿を起こさせ、ポリマーを単離し、エタノールで洗浄し、乾燥させて重量測定を行うことを通して、反応変換率の比較測定を実施した(表1から5)。

[0091] 選択した共触媒と上記錯体を相互作用させると、この錯体の活性が有意に高くなる。トリス(ベンタロフロフェニル)ボランが示す活性化効果は中程度のみであるが、PdPh (Ph₃PCHCPhO) (Ph₃P)とHB (C₆H₅ (CF₃))₂酸を組み合わせると、最初に仕込んだノルボルネンの51%が80℃で1

23

時間以内に $M/K=1000$ で重合する。MAO を共触媒として用いると活性がかなり向上し、ポリマーが 1 モルの Pd 当たり 2.7 t/時 で得られる。

[0092]
【表 1】

実施例	触媒 (ミリモル)	共触媒 (ミリモル)	モノマー (ミリモル)	溶媒 (ml)	温度 (℃)	重合時間 (時)	収率 (g/%)	活性 (t/モル・時)	TMA TGA
1	$\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CHCl}(\text{Ph})(\text{Ph}_3\text{PCl}_2)$ 0.002	MAO 2	ノルボルネン 100	クロロベンゼン 100	80	1	6.7/1.3	3.4	TMA 354℃ TGA = 453℃
2	$\text{PdMe}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CHCl}(\text{Ph})(\text{Ph}_3\text{PCl}_2)$ 0.002	MAO 2	ノルボルネン 100	クロロベンゼン 100	80	1	7.0/1.5	3.5	TMA 373℃ TGA = 450℃
3	$\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CHCl}(\text{Ph})(\text{Ph}_3\text{PF})$ 0.001	MAO 1	ノルボルネン 100	クロロベンゼン 100	80	1	2.7/2.7	2.7	TMA 267℃ TGA = 450℃
4	$\text{PdMe}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CHCl}(\text{Ph})(\text{Ph}_3\text{PF})$ 0.001	MAO 1	ノルボルネン 100	クロロベンゼン 100	80	1	2.5/2.6	2.5	TMA 267℃ TGA = 455℃
5	$\text{PdMe}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CHCl}(\text{Ph})(\text{Ph}_3\text{PNEt})$ 0.002	MAO 2	ノルボルネン 100	クロロベンゼン 100	80	1	3.7/3.1	1.7	TMA 268℃ TGA = 448℃
6	$\text{PdMe}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CHCl}(\text{Ph})(\text{XC}_6\text{H}_4\text{N})$ 0.002	MAO 2	ノルボルネン 100	クロロベンゼン 100	80	1	2.7/2.3	1.1	TMA 268℃ TGA = 453℃

表

TMA = 熱重量分析：軟化点

TGA = 熱重量分析：分解温度

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.